

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-249114

(43)Date of publication of application : 14.09.2001

(51)Int.CI.

G01N 27/62

G01N 30/72

H01J 49/42

(21)Application number : 2000-398185

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 27.12.2000

(72)Inventor : NAGAI SHINJI

(30)Priority

Priority number : 11371361 Priority date : 27.12.1999 Priority country : JP

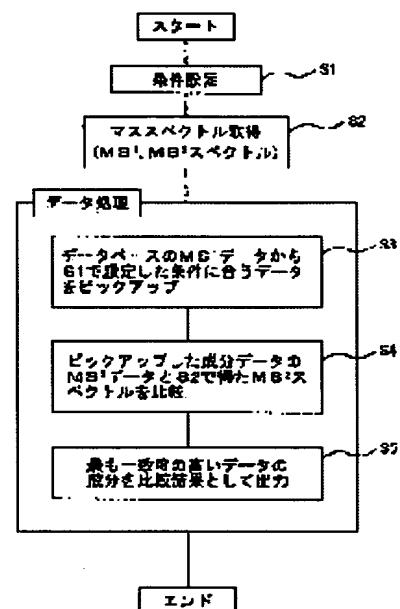
**(54) MASS SPECTROMETRY AND MASS SPECTROMETER**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To search and specify a desired sample component more smoothly and accurately by use of mass spectrum data obtained through MS2 analysis, provide a mass spectrometer which ionizes a sample introduced from a chromatograph apparatus and for performing mass spectrometry by means of an ion trap capable of trapping ions, provide the mass spectrometer with a standard database for storing mass spectrum data (MS1 data) for each component and other mass spectrum data (MS2 data) based on the MS2 analysis of characteristic peaks in the former mass spectrum data, and compare the MS2 data in the standard database with mass spectra obtained through the MS2 analysis of the sample for measurement.

**SOLUTION:** Specification of components can be performed accurately and quickly even with an apparatus which can obtain only a small amount of information from the mass spectra of MS1 analysis, such as an LC/MS using atmospheric pressure ionization.

図 2

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 31.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-249114  
(P2001-249114A)

(43)公開日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
G 0 1 N 27/62

識別記号

F I  
G 0 1 N 27/62

テーマコード(参考)  
X  
D  
L  
A  
C

30/72

30/72

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-398185(P2000-398185)  
(22)出願日 平成12年12月27日(2000.12.27)  
(31)優先権主張番号 特願平11-371361  
(32)優先日 平成11年12月27日(1999.12.27)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
(72)発明者 永井 伸治  
茨城県ひたちなか市大字市毛882番地 株式会社日立製作所計測器グループ内  
(74)代理人 100074631  
弁理士 高田 幸彦 (外1名)

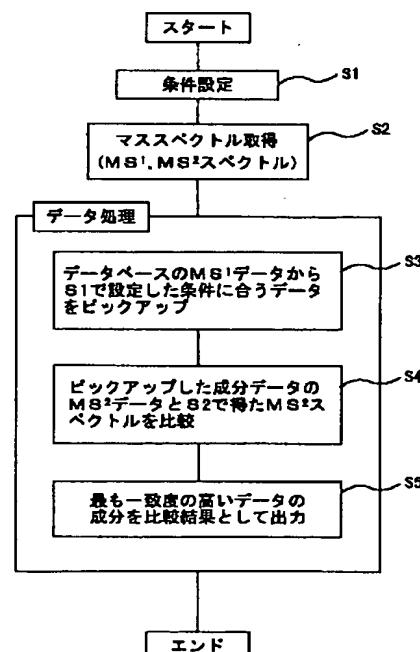
(54)【発明の名称】 質量分析方法および装置

(57)【要約】

【課題】MS<sup>2</sup>分析で得られるマススペクトルデータを利用した、よりスムーズ且つ正確な目的試料成分の検索・特定を行なう。クロマトグラフ装置から導入された試料をイオン化し、イオンを捕捉可能なイオントラップにより質量分析を行う質量分析装置において、成分毎のマススペクトルデータ(MS<sup>1</sup>データ)と当該マススペクトルデータ内の特徴ピークに対するMS<sup>2</sup>分析に基づくマススペクトルデータ(MS<sup>2</sup>データ)を格納した標準データベースを備えたものであり、当該標準データベース中のMS<sup>2</sup>データに対して、測定対象試料をMS<sup>2</sup>分析して得られたマススペクトルとの比較を行う。

【解決手段】大気圧イオン化法を用いるLC/MSのようなMS<sup>1</sup>分析のマススペクトルから得られる情報が少ない装置においても、正確且つ迅速に、成分の特定を行うことが可能となる。

図 2



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】成分毎に、MS<sup>1</sup>分析のマススペクトルデータ（MS<sup>1</sup>データ）とMS<sup>2</sup>分析のマススペクトルデータ（MS<sup>2</sup>データ）を格納した標準データベースを備え、クロマトグラフ装置から導入された試料をイオン化し、イオンを捕捉可能なイオントラップにより質量分析を行う質量分析計を用いた質量分析方法であって、分析条件を設定するステップと、イオン化された試料をMS<sup>1</sup>分析とMS<sup>2</sup>分析を行いながらマススペクトルを得るステップと、前記標準データベースから、前記分析条件で設定された条件に合う成分のMS<sup>1</sup>及びMS<sup>2</sup>データを抽出するステップと、前記MS<sup>2</sup>分析によって得られたマススペクトルと前記抽出された成分のMS<sup>2</sup>データとを比較するステップとを有することを特徴とする質量分析方法。

【請求項2】請求項1において、前記分析条件は、MS<sup>2</sup>分析を行うべき「質量範囲」と、当該質量範囲中のどのイオンをMS<sup>2</sup>分析すべきかを指定する「ピーク指定」とが設定されることを特徴とする質量分析方法。

【請求項3】請求項2において、前記分析条件では、更にMS<sup>2</sup>分析すべきでないイオンを指定する「除外ピーク」と、MS<sup>2</sup>分析すべき信号強度を指定する「信号強度閾値」とが設定されることを特徴とする質量分析方法。

【請求項4】請求項1において、前記MS<sup>2</sup>分析は、前記分析条件で設定された条件に合うイオンに対して成されることを特徴とする質量分析方法。

【請求項5】請求項1において、前記比較は、前記MS<sup>2</sup>分析で得られた全てのマススペクトルに対して行われ、最も一致度の高いMS<sup>2</sup>データを有する成分が、それぞれのマススペクトルの比較結果として出力されることを特徴とする質量分析方法。

【請求項6】成分毎に、MS<sup>1</sup>分析のマススペクトルデータ（MS<sup>1</sup>データ）とMS<sup>2</sup>分析のマススペクトルデータ（MS<sup>2</sup>データ）を格納した標準データベースを備え、クロマトグラフ装置から導入された試料をイオン化し、イオンを捕捉可能なイオントラップにより質量分析を行う質量分析計を用いた質量分析方法であって、分析すべき質量対電荷比（m/z）を指定するステップと、

イオン化された試料をMS<sup>1</sup>分析とMS<sup>2</sup>分析を行いながらマススペクトルを得るステップと、前記MS<sup>2</sup>分析によって得られたマススペクトルと前記標準データベース内の前記指定された質量対電荷比のピークを有する成分のデータとを比較するステップとを有することを特徴とする質量分析方法。

【請求項7】請求項6において、

前記指定された質量対電荷比（m/z）のマスクロマトグラムを得るステップを有することを、特徴とする質量分析方法。

【請求項8】請求項7において、前記指定された質量対電荷比（m/z）のマスクロマトグラムのピークを判定し、当該ピーク時にMS<sup>2</sup>分析によって得られたマススペクトルと、前記標準データベース内のデータとを比較することを特徴とする質量分析方法。

【請求項9】請求項8において、分析すべき質量対電荷比（m/z）と共に成分名も指定し、前記比較時には、前記指定された質量対電荷比（m/z）のマスクロマトグラムのピーク時のマススペクトルと、前記標準データベース内の前記指定された成分名のMS<sup>2</sup>データとを比較することを特徴とする質量分析方法。

【請求項10】請求項9において、前記比較結果として、前記指定された成分名が検出された時間を表示することを特徴とする質量分析方法。

【請求項11】測定対象試料をイオン化するイオン源と、イオンを捕捉および開裂させ質量分析を行いうイオントラップを備える質量分析部と、当該質量分析部から放出されたイオンを検出する検出部と、当該検出部によって得られたデータを処理するデータ処理部と、検出結果を表示する表示部と、操作者からの情報が入力される入力部とを備える質量分析装置において、

前記データ処理部は、成分毎に、MS<sup>1</sup>分析のマススペクトルデータ（MS<sup>1</sup>データ）とMS<sup>2</sup>分析のマススペクトルデータ（MS<sup>2</sup>データ）を格納した標準データベースを備え、

前記測定対象試料を質量分析する際に、MS<sup>1</sup>分析とMS<sup>2</sup>分析を行なながらマススペクトルを得、MS<sup>2</sup>分析によって得られたマススペクトルと標準データベース内のMS<sup>2</sup>データとを比較することを特徴とする質量分析装置。

【請求項12】請求項11において、前記表示部に、分析条件として、MS<sup>2</sup>分析を行うべき「質量範囲」と、当該質量範囲中のどのイオンをMS<sup>2</sup>分析すべきかを指定する「ピーク指定」とを設定する設定画面を表示することを特徴とする質量分析装置。

【請求項13】請求項12において、前記設定画面に、更に、MS<sup>2</sup>分析すべきでないイオンを指定する「除外ピーク」と、MS<sup>2</sup>分析すべき信号強度を指定する「信号強度閾値」とを設定する領域を表示することを特徴とする質量分析装置。

【請求項14】請求項11において、前記表示部に、分析条件として、分析すべき成分名を指定する「成分名」と、当該成分名中の質量対電荷比（m/z）を指定する「重要ピーク」とを設定する設定画面を表示することを特徴とする質量分析装置。

【請求項15】請求項12において、前記データ処理部は、前記測定対象試料を質量分析して得られた分析結果から、前記「重要ピーク」で設定された質量対電荷比（ $m/z$ ）のマスクロマトグラムを作成し、前記表示部へ表示することを特徴とする質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオントラップを備えた質量分析装置および質量分析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】質量分析計は、測定対象のサンプル分子に様々な方法で電荷を付与し、生成したイオンの質量対電荷比とイオン電流値をマススペクトルデータとして計測する分析装置である。物質はそれを構成する原子の種類や数から特徴的な分子量を持っているため、マススペクトルデータを得る事によって各々の物質を特定するための重要な情報を得る事ができる。また質量分析計は、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ、キャピラリ電気泳動といったクロマトグラフ装置とオンラインで直結する事ができ、クロマトグラフ装置の高感度かつ豊富な定性情報が得られる検出器として使用する事もできる。

【0003】近年、環境問題や健康に関する関心が高くなり、それによって上水、排水、食品等に含まれる有害有機化合物のチェック、新薬開発における安全性の確認など様々な分野で、クロマトグラフ直結形の質量分析計が使用されるようになってきている。ここで分析装置に要求される機能としては、（1）高感度であり、定量分析ができること。

【0004】（2）物質を確実に特定できるだけの十分な定性情報が得られること。

【0005】（3）実試料を分析する際には、測定対象外の夾雑物を取り除くための試料調製が必要になるが、この調製の手間を少しでも軽減できる事。

【0006】（4）農薬の分析等では、測定対象物質が10成分～60成分程度にも及ぶため、一回の試料注入で、できるだけ多くの物質について一斉分析ができる事。等が挙げられる。この内、特に（2）については、予め目的の試料の標準物質のマススペクトルデータを測定・登録しておき、実試料で得られたクロマトグラム上で各ピークのマススペクトルを出し、これらについて各々、標準試料との一致検索を行ない、実試料のマススペクトルが、標準試料と高い一致度を持つことをもって、実試料中に特定の試料が存在していることを判断している。

【0007】標準試料と実試料のマススペクトルを一致比較する場合、実試料のマススペクトルには標準試料のスペクトルにはない夾雑物由來のピークが混ざってしまうことが多くあり、これが、スペクトル比較による一致

度判定の場合、判定結果の精度の面で問題になる。

【0008】また、質量分析計のイオン源に大気圧イオン化法を使用する場合、得られるマススペクトルは、基本的に試料成分の分子量由來のピークを最大強度とする単純なスペクトルになることが多い。これは試料成分の分子量を確認するためには有効な情報となる反面、イオン源に電子衝撃法によるマススペクトルと比較して開裂イオンのピークが少ない場合が多く、スペクトルの一致比較により特定試料を検索する場合、試料成分を特定するための情報量が乏しいという欠点がある。一般的に、大気圧イオン化法は、液体クロマトグラフと接続された時、所謂LC/MSで用いられ、電子衝撃法は、ガスクロマトグラフに接続された時、所謂GC/MSで用いられるイオン源である。即ち、LC/MSでは、一度所定範囲のマススペクトルを得ただけでは、試料成分の特定が非常に困難であり、定性を行いづらいという問題を有している。

【0009】上記のような問題を解決しようとした場合、従来は、試料成分毎の特徴的な質量数を特定し、その質量数のイオンについてMS<sup>n</sup>分析することで、情報量を増やし定性を行っている。

【0010】MS<sup>n</sup>分析を示した例として、特開平10-142196号公報がある。

【0011】MS<sup>n</sup>分析は、質量分析計に導入されたイオンの内、特定質量数のイオンを選択した後、そのイオンに中性分子との衝突などによりエネルギーを与えて壊し（開裂させ）、その開裂したイオンを質量数毎に順次検出器へ送り出してマススペクトルデータを得るものである。最初に生成したイオンをそのまま検出器に送り出してマススペクトルデータを得る通常の質量分析データをMSデータ、またはMS<sup>1</sup>データとすると、この分析は、MS<sup>1</sup>データに更に1段階の反応を加えて得られたデータということでMS<sup>2</sup>データとなる。また、この特定質量数イオンの選択と、開裂の操作を更に複数回繰り返してから、検出器へ最終的に生成したイオンを送り出してマススペクトルデータを得ることでn=3, 4, 5といった分析も可能となる。試料成分の分子は、その構造によって開裂を起こしやすい部分があり、分子量が同じ試料成分であっても、開裂を起こした後に生成したイオンのマススペクトルデータを比較する事で、構造の違う試料成分を区別する事が可能になる。これにより、通常のマススペクトルデータでは試料成分の特定に十分な情報を得られない場合でも、MS<sup>n</sup>分析で得られたマススペクトルデータで特定する事ができる。また一度特定イオンを選択してから開裂反応を起こさせてスペクトルを得るため、得られたMS<sup>2</sup>データでは、最初のデータにあった夾雑物由來のピークを排除することができる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記MS<sup>n</sup>分析は、夾雑物の除去や定性精度の向上で大きなメリットを有する

が、MS<sup>n</sup>分析を行うためには、開裂させるターゲットとなるイオンの質量数を予め特定しておかねばならない。予め既知の成分を分析する場合は、ターゲットイオンの特定は容易であるが、未知試料を測定する場合は、どの質量数のイオンをMS<sup>n</sup>分析するか分からぬいため、一度所定の質量範囲に渡ってMS<sup>1</sup>のスペクトルデータを得て、全体の情報を得た上で、その結果から測定者がMS<sup>n</sup>分析を行うべき質量数を判断して、MS<sup>n</sup>分析を行わねばならない。

【0013】この様な分析では、測定者の負担が大きく、分析も時間が掛かる。特に、大気圧イオン化法を用いるLC/M Sでは、定性のためにMS<sup>n</sup>分析を行うことが重要であるため、よりスムーズなMS<sup>n</sup>分析が望まれる。

【0014】また更に、クロマトグラフ装置から質量分析計へ導入される試料は、時々刻々と成分が変化しており、一度所定範囲のマススペクトルを全て取得してからMS<sup>n</sup>分析を行うようなやり方では、MS<sup>n</sup>分析を行う頃には試料成分が変化してしまい、正しい分析結果を得られない。つまり質量分析計での分析がクロマトグラフ装置から導入される試料成分の変化についていけないという状態が発生してしまう。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点を解決するために成されたものであり、MS<sup>2</sup>分析で得られるマススペクトルデータを利用した、よりスムーズ且つ正確な目的試料成分の検索－特定を行なうものである。

【0016】本発明は、具体的には、クロマトグラフ装置から導入された試料をイオン化し、イオンを捕捉可能なイオントラップにより質量分析を行う質量分析装置において、成分毎のマススペクトルデータ(MS<sup>1</sup>データ)と当該マススペクトルデータ内の特徴ピークに対するMS<sup>2</sup>分析に基づくマススペクトルデータ(MS<sup>2</sup>データ)を格納した標準データベースを備えたものであり、当該標準データベース中のMS<sup>2</sup>データに対して、測定対象試料をMS<sup>2</sup>分析して得られたマススペクトルとの比較を行うものである。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る一実施例を図面に基づいて説明する。

【0018】図1は、本発明の実施例で用いる質量分析装置の装置構成を示す。

【0019】本実施例で用いる質量分析装置は、図1に示すように、試料の分離のためのクロマトグラフ装置10と、分離後の試料をイオン化するためのイオン源14と、イオン源14から導かれたイオンを質量分析する質量分析部15と、イオンを検出する検出部16とを備える。クロマトグラフ装置10は、試料の注入を受け付けるための試料導入部11と、試料の成分を分離するため

の分析カラム13と、試料を搬送するための溶媒を供給するためのポンプ(図示せず)とを備える。試料導入部11と分析カラム13との間、分析カラム13とイオン源14との間は、それぞれ、配管12により連通されている。

【0020】さらに本実施例の質量分析装置は、制御部17と、データ処理部19とを備える。質量分析部15とイオン源14ならびに制御部17との間、イオン強度を質量数ごとに検出する検出部16とデータ処理部19との間、および、制御部17とデータ処理部19との間は、それぞれ信号線18により接続されている。

【0021】データ処理部19は、検出部16により検出されたマススペクトルデータを信号線18を介して受け付け、このデータを処理して処理結果を表示画面20に表示する。また、データ処理部19は、予め定められた手順に従い、信号線18を介して、制御部17に制御信号を通知する。また更に、データ処理部19には、操作者が各種設定情報を入力するためのキーボードや表示画面20上のカーソルを移動させるためのポインティングデバイスを備えた入力部(図示せず)を具備している。

【0022】制御部17は、データ処理部19から通知された制御信号に応じて、質量分析部15の印加電圧などを制御する。

【0023】本実施例の質量分析装置は、質量分析部15にリング電極と一対のエンドキャップ電極からなるイオントラップを使用する。質量分析部15は、リング電極に高周波電圧を印加することで、リング電極と一対のエンドキャップ電極に囲まれた空間に、三次元四重極電界を形成する。イオン源14でイオン化された試料は、質量分析部15に導かれると、前記空間内に導かれ、形成された三次元四重極電界に一度保持される。その後、MS<sup>1</sup>データを取得する場合には、印加された高周波電圧を走査することで、低い質量のイオンから順に、検出部16に対して放出され、検出される。検出された信号は、データ処理部19へ送られ、時間軸上でイオン信号強度の変移を表すトータルイオンクロマトグラム(TIC)として、記録される。また同時に、各時間毎で質量対電荷比(m/z)を横軸としたマススペクトルデータも得られ、記録される。

【0024】また、MS<sup>n</sup>データを取得する場合には、特定質量数のイオンを質量分析部15のイオントラップに残し、他のイオンを排除した状態(この状態は、エンドキャップ電極に排除したいイオンが共鳴状態となるような高周波電圧を印加することによって容易に作ることが出来る)で、このイオンの運動に共鳴する周波数の電圧(または異なる周波数の電圧)を加えることによって、このイオンにエネルギーを与えてCID反応を起こさせ、その結果開裂したイオンを検出部16に対して放出し、放出したイオンを検出することで、上記MS<sup>1</sup>デ

ータと同様に、マススペクトルデータが得られる。

【0025】また、MS<sup>1</sup>データやMS<sup>2</sup>データを取得するための1回の質量分析は、1s～3s／回程度で行うことが出来る。これに対して、クロマトグラフ装置10からの試料の導入は、液体クロマトグラフでは数10分位かけて行われるため、1回の質量分析時間に対して十分長い。また、クロマトグラフ装置10から質量分析装置15に導入される試料は、成分毎に分離されている。質量分析部15で、一度MS<sup>1</sup>データを取得し、続けてMS<sup>2</sup>データを取得した場合、これらの分析サイクルは、上記のようにクロマトグラフ装置10からの導入ベースに比べて非常に早いので、クロマトグラフ装置10から導入された分離された成分に対しても、1成分が導入される時間で充分にMS<sup>2</sup>データを取得することが可能である。

【0026】本発明は、このような、電界制御によって開裂反応を起こすことができるというイオントラップの特徴を利用したものである。

【0027】次に、本発明の実施例1の処理の流れを図面を参照して説明する。実施例1本実施例は、未知試料の成分定性に有効な分析法を示すものである。図2に本実施例のフローチャートを示す。

【0028】まず、図5(a)に示す設定画面を表示画面20上に表示し、測定者が各条件を設定する(S1)。ここで設定される条件は、主に「質量範囲」「強度のNo.」である。「除外ピーク」「信号強度閾値」は、精度を向上させるためには入力した方が良いが、入力しなくても良い。

【0029】「質量範囲」では、MS<sup>2</sup>分析の対象とすべきイオンの質量範囲が設定される。ここでは質量数200～400が対象として設定されている。「強度のNo.」では、「質量範囲」で設定された領域中のピークで、どのピークをMS<sup>2</sup>分析すべきかが設定される。ここで入力されている数値は、ピーク強度の高い順で付けられる数値であり、「#1」は、最も強度が高いピークをターゲットイオンとしてMS<sup>2</sup>分析する、という意味となる。「除外ピーク」では、MS<sup>2</sup>分析すべきでないピークが設定される。ここでは質量対電荷比(以下、m/zとする)250のイオンが除外ピークと設定されているため、仮に、この質量数のピークが検出されてもMS<sup>2</sup>分析の対象とはならない。テフロン(登録商標)等の配管12の成分が試料に混在して“汚れ”として検出されるような場合があるが、除外ピークの設定は、この様な汚れを除去するのに有効である。「信号強度閾値」については、MS<sup>2</sup>分析の対象とすべき信号強度を設定するものであり、ここで値が設定されると、その値以上の信号強度を有するピークのみがMS<sup>2</sup>分析の対象となる。この値を設定することで、ノイズとなるようなピークを除外することが出来、分析精度や速度を向上させることが可能となる。

【0030】次に、実際の試料の分析を開始する。図1の試料導入部11から注入された試料は、分析カラム13で単一成分に分離され、イオン源14に送られる。イオン源14でイオン化された試料は、質量分析部15に送られ質量分析された後、検出部16で検出される。本実施例では、MS<sup>1</sup>分析と、MS<sup>2</sup>分析を交互に行いながら、クロマトグラフ装置からの一連の試料導入が終了するまで質量分析を行い、MS<sup>1</sup>およびMS<sup>2</sup>分析のマススペクトルを得る(S2)。ここで、MS<sup>2</sup>分析は、上記S1で設定された条件に当て嵌まるイオンについて行う。図6にこの時の状態を図示する。図6(a)は、MS<sup>1</sup>分析で得られるトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示したものである。実際には、①や②で示すように一定のサンプリング間隔(ここでは例として3S)でMS<sup>1</sup>分析が行われる。図6(b)(c)に示すように、各サンプリング点では、MS<sup>1</sup>データが得られ、更に設定条件に合うイオンについてMS<sup>2</sup>データを得る。MS<sup>2</sup>分析は、各サンプリング間隔の間に行われる。

【0031】得られたMS<sup>1</sup>とMS<sup>2</sup>のマススペクトルデータは、全てデータ処理部19内のメモリに記憶される。

【0032】次に、データ処理部19内に記憶されたデータベース内のMS<sup>1</sup>データを対象に、S1で設定した条件に合う成分データを検索し、ピックアップする(S3)。

【0033】ここで、データベースの概要を図4に示す。データベースは、標準試料を分析した結果に基づくデータを予め記憶したものであり、具体的には、成分毎のMS<sup>1</sup>データと、MS<sup>1</sup>データ内の特徴的なピークに対してMS<sup>2</sup>分析を行った結果であるMS<sup>2</sup>データを関連付けて格納している。例えば、成分Aで見ると、MS<sup>1</sup>データでは、①650m/zと②200m/zの特徴ピークがあり、①と②の各ピークをMS<sup>2</sup>分析した結果のMS<sup>2</sup>データが格納されている。

【0034】S3のステップを、図5(a)の設定例で説明すると、質量範囲200～400m/z中で、1番強度の強いピーク(#1)を対象としているので(但し、250m/zは除外)、成分Aでは②のピーク、成分Bでは①のピーク、成分Cでは③のピークが該当しており、これらの成分は皆ピックアップされることとなる。

【0035】次に、ピックアップした成分に関するMS<sup>2</sup>データと、S2のMS<sup>2</sup>分析で実際に得たマススペクトルの一一致度を比較する(S4)。具体的には、データベース内のMS<sup>2</sup>データに格納されている成分Aの②、成分Bの①、成分Cの③と、実際に得られたMS<sup>2</sup>分析のマススペクトルとを比較していく。実際に得られたマススペクトルは、TICの保持時間全域に渡って複数存在しているため、これら全てのマススペクトルとデータベース内データの比較を行う。

【0036】そして、実際のマススペクトルに対して最も一致度の高いデータを有する成分をそのマススペクトルが得られた時間の検出成分として表示画面20に出力する(S5)。この時の表示の一例を図7に示す。各時間におけるMS<sup>2</sup>分析によるマススペクトルに対応する成分が特定できることから、各時間帯における検出成分を表示することが出来る。

【0037】本実施例においては、MS<sup>2</sup>データを用いて迅速に試料成分の特定ができる。したがって、大気圧イオン化法を用いるLC/MSのような、MS<sup>1</sup>分析でのマススペクトルが極めて単純なものしか得られない場合であっても、迅速且つ正確に成分の特定を行うことが可能となる。

【0038】また、最初のMS<sup>1</sup>データをデータベース内の成分の絞り込みに使用することで、MS<sup>1</sup>データとMS<sup>2</sup>データをそれぞれ単純に一致検索する場合に比べて、検索処理の効率化、高速化を図ることができる。実施例2次に、本発明の他の実施例を示す。本実施例は、予め分析したい目的試料成分が特定されている場合の例である。

【0039】図3に本実施例のフローチャートを示す。

【0040】まず、図5(b)に示す設定画面を表示画面20上に表示し、測定者が各条件を設定する(S11)。ここで設定される条件は、主に「成分名」「重要ピーク」である。「信号強度閾値」は、精度を向上させるためには入力した方が良いが、入力しなくても良い。

【0041】「成分名」では、分析したい目的の成分名が設定される。ここでは成分Bが設定されている。「重要ピーク」では、目的の成分中に必ず現れるべきピークのm/z(質量対電荷比)が設定される。ここではm/z400が設定されている。「信号強度閾値」については、実施例1の場合と同様である。ここでは20%がその値として設定されている。

【0042】「成分名」と「重要ピーク」が入力されると、入力された成分に該当する情報がデータ処理部19内に記憶されたデータベースから抽出され、「信号強度閾値」の下部の領域に表示される。ここでは成分Bと質量数400が入力されたので、成分BのMS<sup>1</sup>データと、その重要ピークのMS<sup>2</sup>データが表示される。そして、この画面における入力が終了したら、測定者は、「登録」の領域にカーソルを合わせ、クリックする。これによって条件設定が終了する。

【0043】次に、実際の試料の分析を開始する。本実施例においても、MS<sup>1</sup>分析と、MS<sup>2</sup>分析を交互に行なながら、クロマトグラフ装置からの一連の試料導入が終了するまで質量分析を行い、MS<sup>1</sup>とMS<sup>2</sup>のマススペクトルを得る(S12)。ここで、MS<sup>2</sup>分析は、上記S11で設定された「重要ピーク」に対して行われる。図5(b)で設定された例で言えば、m/z400のピークが検出された時にMS<sup>2</sup>分析を行う。

【0044】得られたMS<sup>1</sup>とMS<sup>2</sup>のマススペクトルは、全てデータ処理部19内のメモリに記憶される。

【0045】次に、S11で設定された「重要ピーク」のマスクロマトグラムを出力する(S13)。本実施例では、m/z400について行われたMS<sup>2</sup>分析のTICが相当する。また、MS<sup>1</sup>分析のm/z400の信号強度だけを抽出したマスクロマトグラムでもよい。

【0046】次に、この重要ピークマスクロマトグラムの各ピーク時のMS<sup>2</sup>分析によるマススペクトルと、S11で設定した成分名に対応するデータベース内のMS<sup>2</sup>データの比較を行う(S14)。本実施例においても、実施例1と同様に、図4で示すデータベースを使用する。

【0047】ここで図8に、重要ピークマスクロマトグラムと、各ピークのMS<sup>2</sup>分析によるマススペクトルの例を示す。図8(a)は、m/z400のマスクロマトグラムである。ここでは「信号強度閾値」で設定された20%以上にa, b, cの3つのピークが得られた例を示す。図8(b)は、ピークaで得られたマススペクトルを示す。同様に、図8(c)はピークb、図8(d)はピークcで得られたマススペクトルを示す。S14では、図8(b)(c)(d)の各スペクトルと、データベース内の成分BのMS<sup>2</sup>データ①とを比較することになる。

【0048】最後に、データベース内のデータと最も一致度の高いMS<sup>2</sup>分析によるマススペクトルが得られた保持時間を特定し、当該保持時間に得られたMS<sup>1</sup>分析によるマススペクトルとMS<sup>2</sup>分析によるマススペクトルを表示画面20に出力し(S15)、処理を終了する。

【0049】図9に出力画面の一例を示す。このように、出力画面としては、S11で設定した「成分名」と「重要ピーク」と共に、全質量数のTICと、重要ピークのマスクロマトグラム、そして、S15で特定された保持時間に得られたMS<sup>1</sup>分析によるマススペクトルとMS<sup>2</sup>分析によるマススペクトルが表示される。全質量数のTICと重要ピークのマスクロマトグラム中に表示された矢印は、S15で特定された保持時間を示している。

【0050】本実施例では、予め対象とした成分が決まっていることから、その成分内の重要ピークのみをMS<sup>2</sup>分析し、データベース内のMS<sup>2</sup>データと比較することで、迅速且つ正確に、目的成分の保持時間を確認することが可能となる。

【0051】上記二つの実施例では、MS<sup>2</sup>分析までのデータを対象としての定性分析の例を示したが、MS<sup>3</sup>分析やMS<sup>n</sup>分析のように、MS<sup>n</sup>分析を対象としても良い。nの数が増えるほど、予めデータベースに格納しておくデータ量が非常に多くなってしまい、データ処理部19の記憶容量の増加とデータ処理速度の遅延を招く可

能性があるが、分析精度はその分向上させることが出来る。

#### 【0052】

【発明の効果】上記に示すように、本発明は予め備えたデータベースに、各成分の主要ピーク毎のMS<sup>2</sup>データを備えた点に大きな特徴がある。MS<sup>2</sup>データを備え、上記各実施例に示すような分析を行うことにより、大気圧イオン化法を用いるLC/MCのようなMS<sup>1</sup>分析のマススペクトルから得られる情報が少ない装置においても、正確且つ迅速に、成分の特定を行うことが可能となり、定性精度を向上させることが出来る。また、指定した目的成分が測定データに含まれているかどうかを検索する際にも、目的成分の有無の判定に有効な情報を得ることが出来る。

【0053】また、本発明では、一度の分析でMS<sup>2</sup>データの蓄積を行うことから、クロマトグラフ装置から導入される試料の変化に容易に追従でき、リアルタイムの分析を行うことが可能となる。また、MS<sup>2</sup>分析のため再分析を行う必要も無くなることから、貴重な試料を

分析する際に非常に有効である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の装置構成を示す。

【図2】実施例1のフローチャートを示す。

【図3】実施例2のフローチャートを示す。

【図4】データベースの構成図を示す。

【図5】(a)実施例1の設定画面を示す。(b)実施例2の設定画面を示す。

【図6】実施例1の分析動作を説明するための図である。

【図7】実施例1の出力画面の一例を示す。

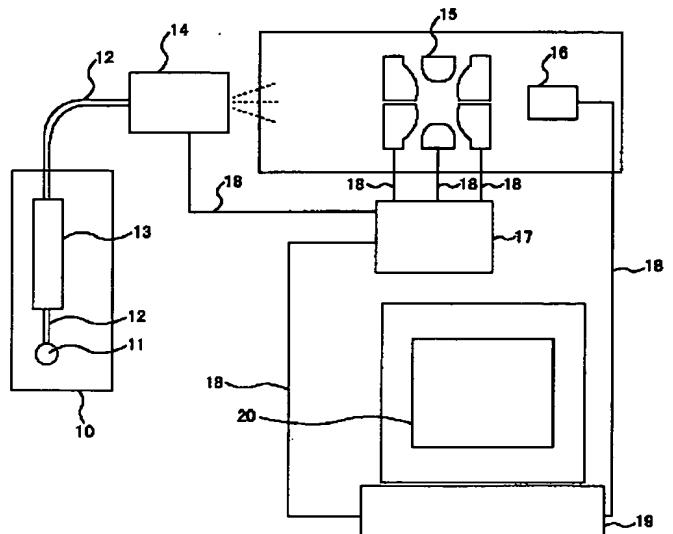
【図8】実施例2の分析動作を説明するための図である。

【図9】実施例2の出力画面の一例を示す。

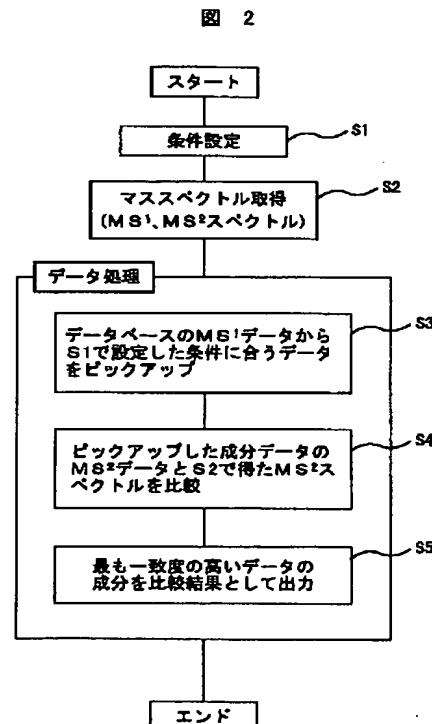
#### 【符号の説明】

10…装置、11…入部、12…配管、13…分析カラム、14…イオン源、15…質量分析部、16…検出器、17…制御部、18…信号線、19…データ処理部、20…表示画面。

【図1】

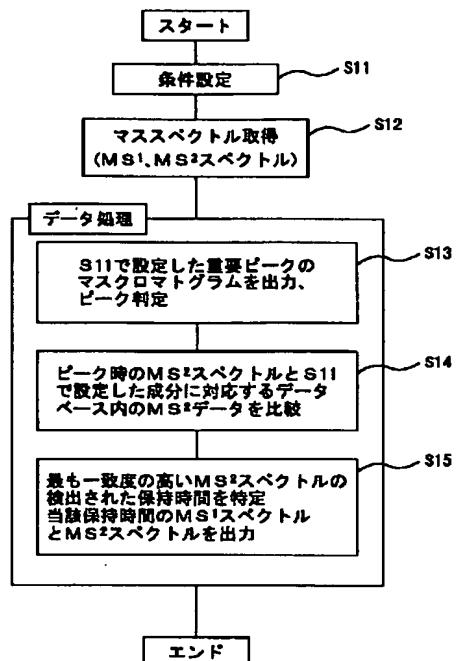


【図2】



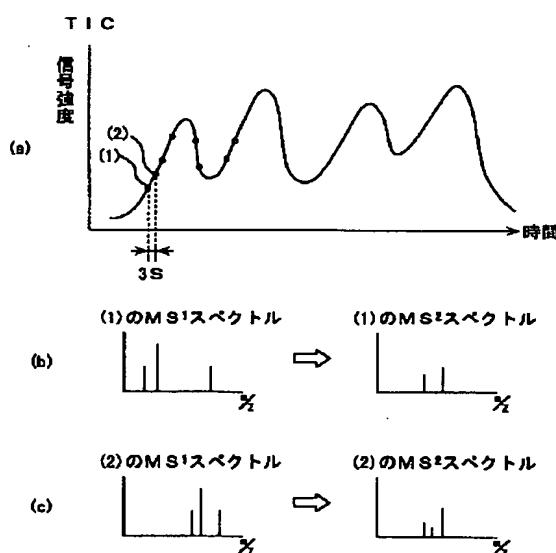
【図3】

図3



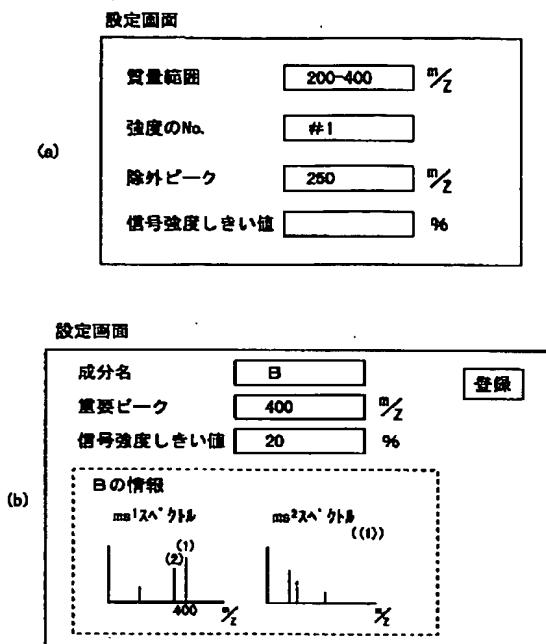
【図6】

図6



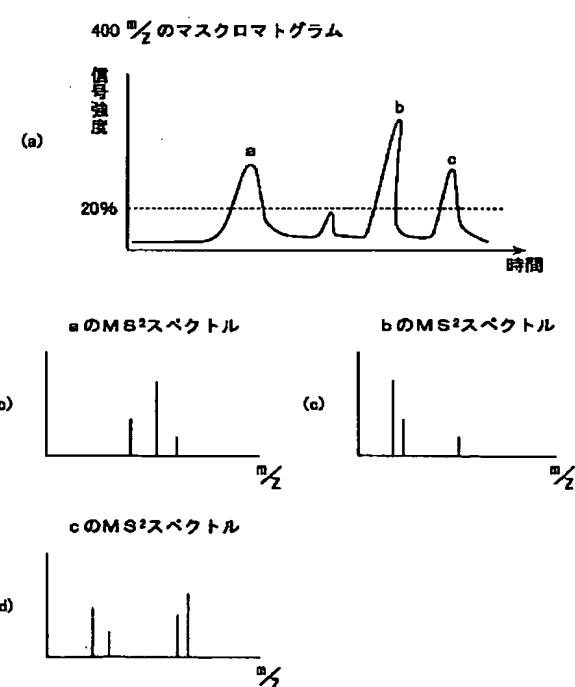
【図5】

図5



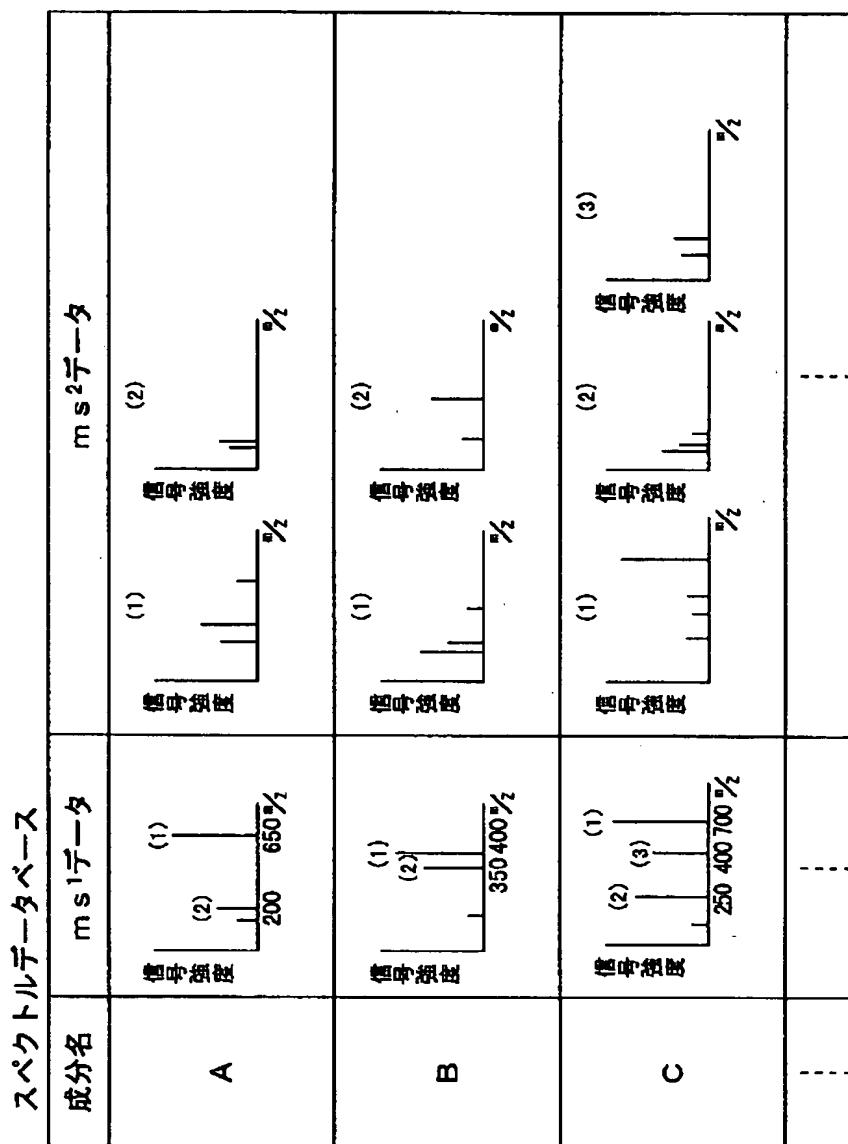
【図8】

図8

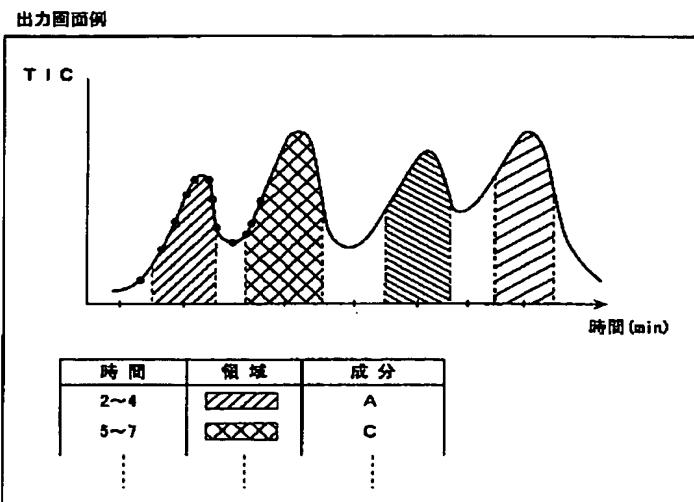


【図4】

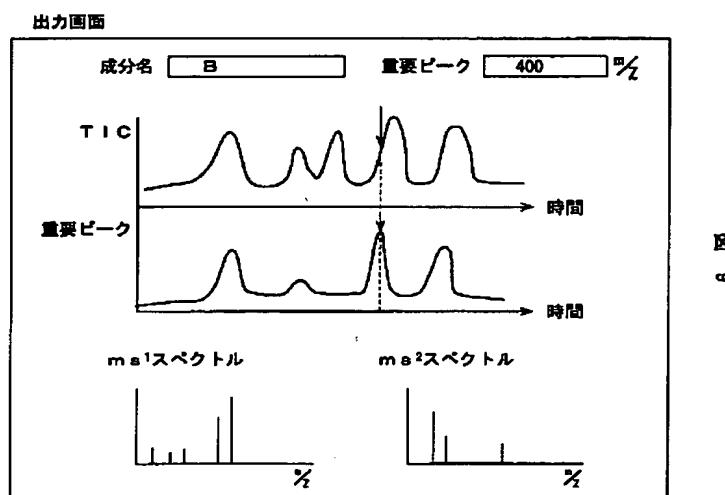
図 4



【図7】



【図9】




---

フロントページの続き

(51) Int.CI.7

H 0 1 J 49/42

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 J 49/42